

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
007411949

WPI Acc No: 1988-045884/198807

XRAM Acc No: C88-020415

XRPX Acc No: N88-034561

Surface coating film for tapes, discs etc. - contains diamond type carbon  
with impurity element for specified low surface resistance

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63003077	A	19880108	JP 86145192	A	19860620	198807 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86145192 A 19860620

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63003077	A	4		

Abstract (Basic): JP 63003077 A

Surface coating film contains diamond type carbon which contains an  
impurity element. The film has a surface resistance below 10 power 7  
ohms/cm2.

USE/ADVANTAGE - For surface coating of tapes, discs, records, touch  
panels, etc. The coating film has a relatively low surface resistance,  
which prevents dust, adsorption thereto, and also formation of  
pinholes.

In an example, CH4/Ar/BF3 were mixed at the ratio of 2/1/0.002-0.2.  
The mixed gas was introduced in a vacuum chamber contg. base at 10  
power(-2) Torr. The gas formed plasma at the biase voltage of 500-2000V  
and the rF of 13.45 MHz, to give a diamond type carbon film on the base  
cooled with water. The carbon film had a reflective index of 2.2-2.4,  
and a surface resistance below 10 power 7 ohm/cm2 at relative humidity  
of 70%. 0/0

Title Terms: SURFACE; COATING; FILM; TAPE; DISC; CONTAIN; DIAMOND; TYPE;  
CARBON; IMPURE; ELEMENT; SPECIFIED; LOW; SURFACE; RESISTANCE

Derwent Class: E36; L03; M13; P85; T03

International Patent Class (Additional): C09K-003/00; G09F-009/00;  
G11B-005/72

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02386177

SURFACE COATING FILM

PUB. NO.: 63-003077 [JP 63003077 A]

PUBLISHED: January 08, 1988 (19880108)

INVENTOR(s): KUGIMIYA KOICHI

APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [000582] (A Japanese Company  
or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 61-145192 [JP 86145192]

FILED: June 20, 1986 (19860620)

INTL CLASS: [4] C09K-003/00; G09F-009/00; G11B-005/72

JAPIO CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 42.5 (ELECTRONICS --  
Equipment); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JOURNAL: Section: C, Section No. 503, Vol. 12, No. 202, Pg. 38, June  
10, 1988 (19880610)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a surface protective film non-adsorptive for dust due to low surface resistance, free from pinhole formation caused by anomalous discharge, resistant to marrying, consisting mainly of impurity element-containing diamond-like carbon with surface resistance below a specified level.

CONSTITUTION: The objective surface protective film consisting mainly of impurity element-containing diamond-like carbon with a surface resistance  $\leq 10^{(sup 7).omega.}/cm^{(sup 2)}$ . This film can be formed by mixing 0.01-10wt% of gaseous element(s) differing in the valence adjacent to Group-IV elements, such as B or P, with a main gas comprising methane followed by plasma generation. As the result, 10-1,000ppm of impurities is contaminated into the film to effect the surface resistance  $\leq 10^{(sup 7).omega.}/cm^{(sup 2)}$ , thus becoming antistatic.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-3077

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月8日

C 09 K 3/00  
G 09 F 9/00  
G 11 B 5/72

3 1 8

A-6683-4H  
Z-6866-5C  
7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 表面被覆膜

⑯ 特 願 昭61-145192

⑰ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑱ 発 明 者 釘 宮 公 一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

表面被覆膜

2. 特許請求の範囲

表面抵抗  $10^7 \Omega/\text{cm}$  以下となる不純物元素を含んだダイヤモンド状炭素を主体とした表面被覆膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、表面被覆膜に関し、特に、表面への空気中のゴミなどの吸着をきらい、且つ、表面硬度の若しく高いことを要求される、電子表示装置、磁気記録装置などの表示媒体、透視媒体や記録媒体などに適した表面被覆膜に関する。

従来の技術

表面硬度を上げ、摩損や傷を防ぐために、SiO<sub>2</sub>、TiN その他保護膜を形成する技術は広く汎用されている。特に最近では、硬度の非常に高いダイヤモンド状炭素や $\alpha$ 状炭素と呼ばれる高硬度の、ダイヤモンドに類似した薄膜を表面被覆材に利用す

る研究が盛んである。

このような炭素被覆は、種々の方法で作成されているが、いずれも、 $10$ ベスカ以下で圧中に行われ、炭素ターゲットをイオンスペッターなどで、又、メタンガスをプラズマなどで分解して、得られた活性炭素を被覆するものである。作成条件によって、硬いダイヤモンド状のものから、軟らかい石炭状のものまで種々の性状になる。この時、前者では、優に  $10^{12} \Omega/\text{cm}$  以上、後者では  $10^5 \Omega/\text{cm}$  以下の表面抵抗を示す。即ち、硬さと抵抗は共に高く、ないしは低くなる。

又、得られた薄膜は、島状か、多くの孔があり完全な被覆膜となっていない。

発明が解決しようとする問題点

従来の方法によれば、ダイヤモンドに近い硬度のCやTiNなどの低摩耗被覆膜を形成し得る。清浄度の高い雰囲気中では繰り返し摩擦テストでも殆んど劣化のないことが確認された。ところが、ゴミの多い通常環境でテストを行くと、殆んど劣化のない部分がある一方、瞬間的に破壊している

部分が認められた。しかも、この破壊は急速に拡大してゆくことが判明した。

本発明は、このような破壊の拡大や、劣化を実用上問題のない水準にまで低下せしめるものである。

#### 問題点を解決するための手段

表面抵抗  $10^7 \Omega/\square$  以下となる不純物元素を含んだダイヤモンド状炭素を主体として被覆膜を形成する。

#### 作用

不純物が炭素膜中に導入されることによって、半導体化される。この結果、導入不純物量に従って、バルク抵抗値は数桁容易に低下する。正確な濃度は測定されていないが、推定  $10 \text{ ppm}$  以上の濃度の B や P の存在で、表面抵抗は  $10^7 \Omega/\square$  以下になっている。このような低抵抗においては、空気中のホコリ等を殆んど吸着しない。

このため、このような保護皮膜の表面を繰り返し摩擦しても殆んどホコリ等をかき込むことがなく、従って表面に傷がつかない。又、透視用の窓

に使用しても、ホコリを吸着せず、又、上に乗っても簡単に除去され、曇ることもない。

さらに、薄膜形成中に帯電することがなく、このため、絶縁破壊等によるピンホールの発生のないことが、走査型電子顕微鏡で確認された。

#### 実施例

ダイヤモンド状炭素ないしは  $\text{sp}^2$  炭素膜を高硬度で且つ低い表面抵抗を有するように形成する。炭素を含む、例えばメタンガス等を、主ガスとし、これに対して、B や P のように、四族に隣接する他価の元素を同様ガス状とし、 $0.01 \sim 10\%$  量を混合せしめ、プラズマを生じしめ、炭素皮膜を形成せしめる。この結果皮膜中へ、不純物が  $10 \sim 1000 \text{ ppm}$  混入され、このため表面抵抗が  $10^7 \Omega/\square$  以下となり、帯電しないようになる。

次により具体的に実施例を説明する。 $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{BF}_3$  を  $2/1/0.002 \sim 0.2$  の比で混合し、被覆層を形成すべき基体を充填した真空室内に約  $10^{-3} \text{ Torr}$  の圧力になるよう導入した。流量は全体で  $1000/\text{分}$  である。直流バイアスを

$500 \sim 2000 \text{ V}$  かけ、 $13.45 \text{ MHz}$  の rf 入力量を  $500 \text{ W}$  かけ、プラズマ化して、水冷した基体上にダイヤモンド状の炭素膜を形成した。得られた膜の屈折率は  $2.2 \sim 2.4$ 、表面抵抗はいずれも  $10^7 \Omega/\square$  以下（相対湿度  $70\%$  の環境下）であることが判明した。結果を第 1 表に示す。

同表に示すように、必ずしも安定した結果を得ていないが、これは、膜そのものが非品質状であり、構造そのものが非常に微妙に変化し、不純物の導入量や、抵抗値が、簡単に変わるものと考えられる。

(以下 余 白)

第 1 表

項	BF <sub>3</sub> 量	バイアス電圧	推定膜厚	屈折率	表面抵抗	B 量
1	0.002	500V	150 Å	2.2	$10^7 \Omega/\square$	10 ppm
2	0.002	2000	200	2.4	$10^7$	20
3	0.005	500	250	2.3	$3 \times 10^6$	30
4	0.005	1000	300	2.3	$5 \times 10^6$	50
5	0.008	500	130	2.2	$3 \times 10^6$	40
6	0.008	2000	180	2.4	$10^6$	60
7	0.01	500	160	2.2	$5 \times 10^6$	60
8	0.01	1000	210	2.2	$5 \times 10^6$	80
9	0.02	500	130	2.3	$2 \times 10^6$	70

しかしながら、化学分析の結果 ( $\text{SiO}_2$  上に形成した炭素膜厚をエリブソメーターで計測した後、試料を酸化し、得られた  $\text{B}_2\text{O}_3$  を定量、膜厚から求めた炭素量と対比、濃度を算定した)、第1表に示すように、いずれも10 ppm 以上の濃度のあることが判明した。ただし、濃度測定には±50%に及ぶかなりの誤差が含まれている。

電子顕微鏡観察の結果、試料番号16以外はいずれにもピンホールのないことが確認された。

次に  $\text{CH}_4/\text{PH}_3$  を1/0.0001~0.05の比で混合し、同上の条件でダイヤモンド状炭素膜を形成した所、第2表に示す結果を得た。

(以下 余 白)

第2表

項	$\text{PH}_3$ 量	バイアス電圧	推定膜厚	屈折率	表面抵抗	P 量
1	0.0001	500V	180Å	2.2	$10^7 \Omega/\square$	10ppm
2	0.0001	1000	200	2.3	$10^7$	15
3	0.005	500	200	2.2	$5 \times 10^4$	15
4	0.005	2000	230	2.4	$10^4$	20
5	0.01	500	150	2.2	$10^5$	50
6	0.01	1000	180	2.3	$3 \times 10^5$	40
7	0.02	500	230	2.2	$2 \times 10^5$	80
8	0.02	2000	280	2.3	$10^5$	100
9	0.06	500	270	2.2	$5 \times 10^4$	150

10	0.05	2000	190	2.4	$5 \times 10^4$	180
11	0	2000	200	2.4	$5 \times 10^{11}$	0

10	0.02	2000	190	2.4	$10^4$	180
11	0.1	500	150	2.3	$3 \times 10^5$	100
12	0.1	2000	180	2.4	$10^5$	100
13	0.2	500	200	2.3	$10^5$	180
14	0.2	1000	210	2.4	$2 \times 10^5$	180
15	0.2	2000	180	2.4	$10^5$	200
16	0	2000	250	2.4	$10^{11}$	0

これらの膜はいずれも非常に硬く、摩擦係数は0.1以下であり、ラマン分析の結果、ダイヤモンド状炭素膜に特有のピークが観察された。又、試料番号11以外の膜には、放電等のために形成されるピンホールは観察されなかった。

次に、第1表三項目の膜を、12.6mm巾のNi蒸着テープ上に約50Å厚に形成し、その保護膜特性を試験した。VHS型のVTRに実装し、いわゆるステル試験（相対湿度10%下で静止画像を見続ける苛酷な摩耗テスト）を行った所、20分以上問題がなかった。これに対して、このような保護膜がなく、ステアリン酸のような固体潤滑剤を塗布した場合では、5分以下で劣化が見られた。又、本発明のテープを室内に放置しても、ホコリの吸着は殆んどなかった。

これに対して、不純物の入らない第1表試料16や第2表試料11のダイヤモンド状炭素膜においては、20分以上変化のない場合もあったが、殆んど5～15分の間に急に劣化し、下地Co/Ni層まで破壊された。

を有すると同時に、ダイヤモンド程度の硬度を有する。さらに、ホコリの附着が少ないこと、ピンホール等のないことが相まって、傷が形成され難い。

このような特性があるため、繰り返し接触の多い苛酷な使用をされる接触媒体（テープ、ディスク、レコード、風防、タッチパネル等のいずれであっても）用の被覆層として、非常に有用である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

次に、レコード板上に第2表一項目の膜を約150Å形成した。通常のレコード板と異なり、板上についたホコリは簡単に吹き飛ばし、又、拭き取ることができた。この結果、針の下にホコリをかみ込むことが少なく、又、かみ込んでも、傷がつかなかった。さらに故意に針を次の溝へ滑らしても、傷が入らない等非常に硬い、ホコリのつかない膜が形成されていることが判った。

次に、プラスチック製風防上に第1表三項目の炭素膜を厚さ250Å形成した。この風防上へ、1～5μm径のSiO<sub>2</sub>粉を含むジェット気流を衝突させた所、少し曇りはしたものの、1時間以上視界を保っていた。これに対し、TiNを蒸着したものでは、約15分で、保護膜のないものでは瞬時に視界がなくなり、全く白く曇ってしまった。

#### 発明の効果

以上の説明で明らかなように、本発明による表面被覆層は、表面抵抗が低いため、ホコリなどを吸着せず、異常放電によるピンホールの形成もない。又、附着したホコリも簡単に落ちる等の特徴

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

## 手続補正書

昭和63年8月9日

昭和61年特許願第145192号(特開昭63-3077号、昭和63年1月8日発行公開特許公報63-31号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

特許庁長官殿

## 1 事件の表示

昭和61年特許願第 145192 号

## 2 発明の名称

表面被覆膜

## 3 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所

大阪府門真市大字門真1006番地

名称

(582) 松下電器産業株式会社

代表者

谷井昭雄

## 4 代理人

〒571

住所

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏名

(6152) 弁理士 栗野重孝

(ほか1名)

(通称名 電話03(22)434-2471 東京特許分室)



## 5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C09K 3/00	318	A-7537-4H
G09F 9/00		Z-6860-5C
G11B 5/72		7350-5D

## 6. 補正の内容

明細書第11頁第6行～第7行目に記載の「Ni蒸着テープ」を「Ni2OxCo合金蒸着テープ」に補正します。